

テラヘルツ時間領域・中赤外吸収分光を用いた、  
弱い水素結合の研究

**Investigation of weak hydrogen bond using terahertz time-domain  
spectroscopy and mid-IR absorption**

村上 公佑介<sup>1</sup>, 青池 祐樹<sup>1</sup>, 水野 和子<sup>2</sup>, 山本 晃司<sup>3</sup>,  
福井 一俊<sup>1</sup>, 谷 正彦<sup>3</sup>

Kohsuke Murakami<sup>1</sup>, Yuki Aoike<sup>1</sup>, Kazuko Mizuno<sup>2</sup>, Kohji Yamamoto<sup>3</sup>, Kazutoshi  
Fukui<sup>1</sup>, and Masahiko Tani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福井大学工学部電気・電子工学専攻

<sup>1</sup>*Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering,  
University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>2</sup> 福井大学工学部

<sup>2</sup>*Fiber Amenity Engineering, Faculty of Engineering, University of Fukui, 3-9-1  
Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

<sup>3</sup> 福井大学遠赤外領域開発研究センター

<sup>3</sup>*Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, 3-9-1  
Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan*

**Abstract**

We have investigated THz and mid-IR absorption features of weak hydrogen bond formed between dimethylsulfoxide (DMSO) molecules in cyclohexane. The IR band due to the S=O stretching mode shows two bands in the region from 1050~1100 cm<sup>-1</sup>, the ratios of which are dependent on the concentration of DMSO. These bands are well described two bands at 1072 and 1083 cm<sup>-1</sup>, which are assigned to the S=O stretching modes of a DMSO monomer and a DMSO dimer, respectively. In *ab initio* quantum calculation we obtained stable structures of DMSO dimers, which have IR-active intermolecular vibrational modes originating in weak hydrogen bond of

$\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}$ . We observed that the broad THz absorption band is present in DMSO solution and that the THz absorption is enhanced as concentration increase of DMSO solution. Therefore, we directly show that weak hydrogen bonds are formed between DMSO molecules in solution by THz spectroscopy.

## 1. はじめに

テラヘルツ波は、周波数で見ると電波と光の間、すなわちミリ波と赤外線の間領域に位置し、電波と光の両方の性質を兼ね備えている電磁波である。周波数帯では 0.1 THz から 10 THz の電磁波を指すことが多く、1 テラヘルツ ( $=1 \text{ THz}$ ) は  $10^{12} \text{ Hz}$  であり、1 THz の電磁波の周期は  $1 \text{ ps}$  ( $= (1 \text{ THz})^{-1}$ ) で、波長は  $0.3 \text{ mm}$  (真空中) である。テラヘルツ波は、光のようにレンズやミラーを用いて空間を自由に取り回すことが容易であるとともに、電波のように紙、プラスチック、ビニール、半導体などの非金属や無極性物質を比較的良好に透過することができる[1,2]。そのため、非破壊、非接触で行う透過型テラヘルツ波イメージングの産業応用が期待されている。

一方、分光学的観点から見ると、テラヘルツ波の振動数領域が関係する物性は、他の周波数領域の電磁波や光が関係する物性と異なる。例えば、凝縮相における分子の集団的な低振動数モードや固体におけるフォノンモードはテラヘルツ領域の振動数をもつため、テラヘルツ領域におけるスペクトルは、分子間相互作用、分子間立体構造、そして、そのダイナミクスと密接に関係している[3]。本研究では、従来の水素結合  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  と異なる水素結合、つまり、弱い水素結合  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  の分子間振動による誘電応答をテラヘルツ時間領域分光法で直接観測し、弱い水素結合の存在を明らかにすることを目的に研究を行った。対象として、ジメチルスルフォキシド (DMSO) をシクロヘキサンの希釈した混合溶液を用いた。また、希釈した DMSO 分子の結合状態を明らかにするために、中赤外吸収および量子化学計算を用いた。

## 2. 実験

テラヘルツ時間領域分光装置 (THz-TDS) の概略図を図 1 に示す。THz-TDS では光源としてフェムト秒パルスレーザーを使う。フェムト秒パルス光 (波長  $780 \text{ nm}$ ) をビームスプリッターによってふたつのフェムト秒パルス光に分ける。フェムト秒パルス光のひとつを、

エミッター用の光伝導アンテナ素子に照射し、テラヘルツ波を発生させる。発生したテラヘルツ波を複数の放物面鏡によって、ディテクター用の光伝導アンテナに集光させる。もう一方のフェムト秒パルス光は、遅延ステージによって時間遅延させたのち、検出用の光伝導アンテナ素子に照射する。遅延ステージの各位置における信号を複数回積算しながらステージをスキャンすることによって、テラヘルツ波の時系列信号を得る。この時系列信号のフーリエ変換により得られた電場振幅および位相から、テラヘルツ波領域の複素屈折率や複素誘電率スペクトルを得る。

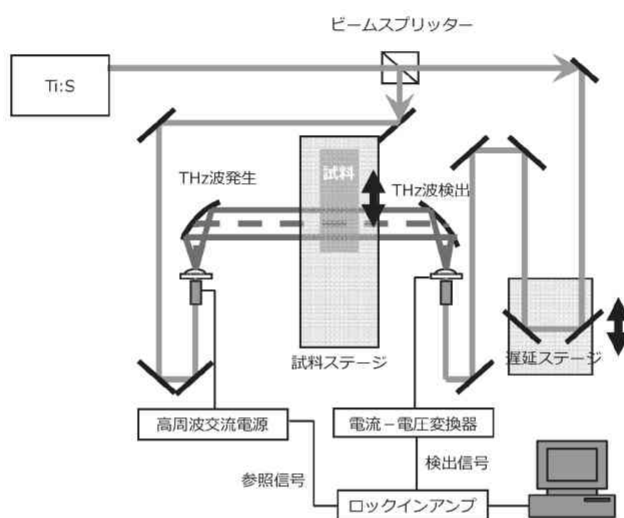


図1 テラヘルツ時間領域分光装置の概略図

図2に、本実験のために作成した恒温水循環型液体試料セルを示す。窓板は2枚の高抵抗シリコン板（厚さ：3 mm）を使用し、金属ブロックを貫通させた部分に液体試料（試料の厚さ：60 mm）を入れて、テラヘルツ時間領域測定を行った。

FT-IR 分光装置（日本分光の FT-IR620）を用いて、 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収スペクトルを測定した。DMSO 分子の S=O 伸縮振動（ $1050 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ ）を観測するため、この領域の赤外光を透過する NaCl 板を窓とする試料セル（試料厚：1 mm）を用いた。

DMSO をシクロヘキサンで希釈した溶液（3 mM -40 mM）を、テラヘルツおよび中赤外吸収の測定を行った。測定は、圧力は常圧、温度  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で行った。 $130^\circ\text{C}$  で1時間加熱したゼオライトを試料にいれ、回転子で試料を攪拌させることで、DMSO および DMSO/シクロヘキサン溶液中の水分を除去した。

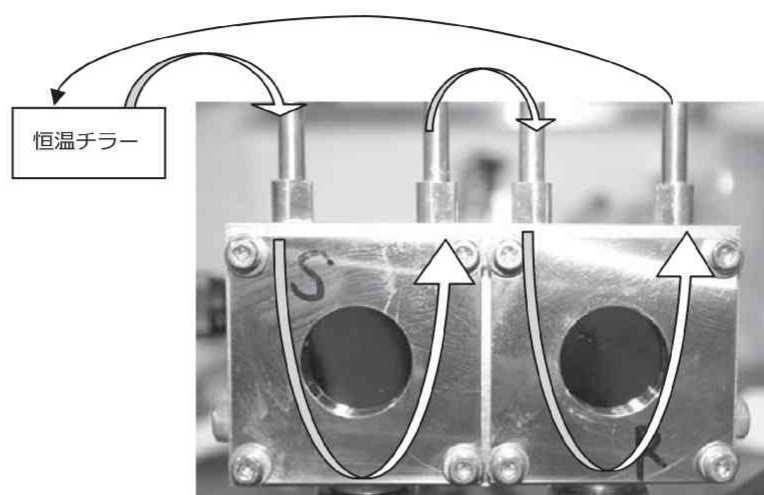


図2 恒温水循環型液体試料セル

### 3. 結果と考察

DMSO/シクロヘキサン溶液の中赤外吸収スペクトル ( $1050\sim1100\text{ cm}^{-1}$ ) を図3に示す。3 mM から 40 mM において、 $1083\text{ cm}^{-1}$  に DMSO の S=O 振動伸縮による吸収のメインピークが観測されている。また、DMSO の濃度が高くなるにしたがい、吸収バンドの低波数側にショルダーが存在することが確認できる。

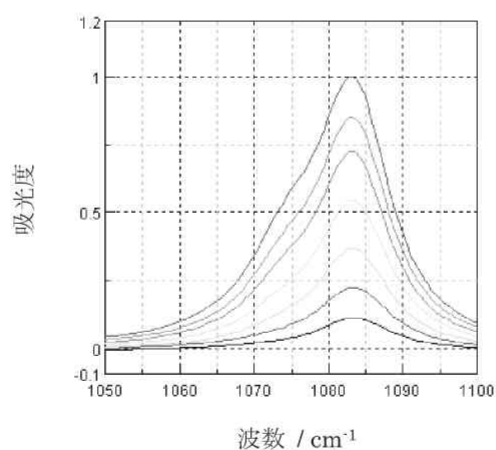


図3 S=O 振動伸縮による中赤外吸収スペクトル。下から、DMSO の濃度が 3 mM, 6 mM, 13 mM, 20 mM, 26 mM, 33 mM, 40 mM。

図3の赤外吸収スペクトルを2次微分した結果を図4に示す。図4では、 $1083\text{ cm}^{-1}$ における極小とともに、 $1072\text{ cm}^{-1}$ にも2次微分スペクトルの極小が観測されている。このことから、DMSO/シクロヘキサン溶液中では、DMSO分子が少なくとも異なる2つの状態を形成していることが分かる。2次微分赤外吸収スペクトルを濃度で規格化したものを図5に示す。図5では、濃度に依存しない点（吸収スペクトルの等吸収点に相当する点）が観測されている。この結果から、図4のスペクトルは、2つのスペクトル成分からなることが結論される。従って、シクロヘキサン中においてDMSO分子は2つの状態のみをとることがわかった。DMSO低濃度領域において、DMSOは単量体として存在することから、単量体のS=O伸縮バンドは $1083\text{ cm}^{-1}$ に帰属することができる。また、もうひとつの状態ではDMSOのS=O伸縮バンドが $1072\text{ cm}^{-1}$ に低波数シフトしていることから、 $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{S}$ 結合によるDMSOの2量体に起因することが推察される。

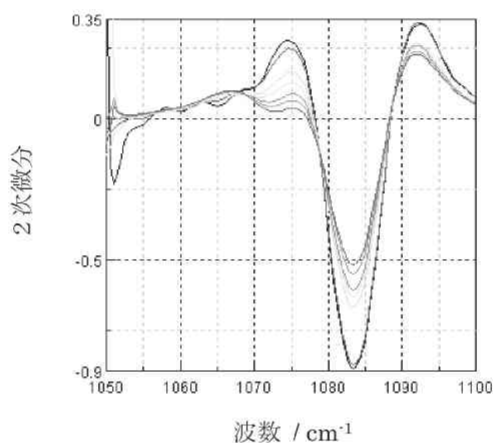


図4 S=O振動伸縮による中赤外吸収の2次微分スペクトル。 $1083\text{ cm}^{-1}$ において、下からDMSOの濃度が3 mM, 6 mM, 13 mM, 20 mM, 26 mM, 33 mM, 40 mM。

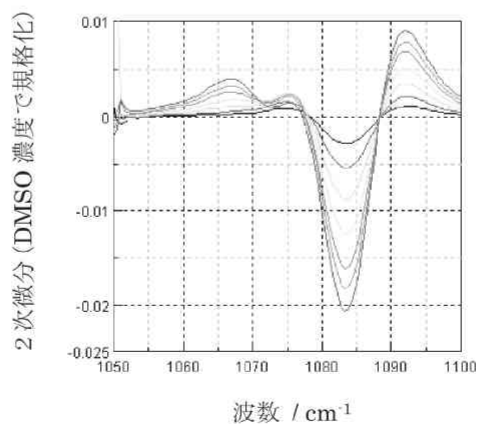


図5 S=O振動伸縮による中赤外吸収の2次微分をDMSO濃度で規格化したスペクトル。 $1083\text{ cm}^{-1}$ において、下からDMSOの濃度が3 mM, 6 mM, 13 mM, 20 mM, 26 mM, 33 mM, 40 mM。

DMSO の 2 量体に関して、Gaussian09[4]を用いて得られた安定化構造を図 6 に示す。量子化学計算において 2 量体構造が安定に存在することは、DMSO/シクロヘキサン溶液中で得られた赤外吸収スペクトルの結果と整合している。また、2 量体(a) および (b)では、 $\text{C-H}\cdots\text{O}=\text{S}$  結合による分子間結合を形成しており、2 量体形成による  $\text{S}=\text{O}$  伸縮振動の低周波数シフトの結果と一致している。これらの結果から、量子化学計算からも、DMSO の 2 量体形成を支持することができる。

2 量体(a) および (b)は、環状 2 量体構造をとり、2 量体の双極子モーメントはゼロである。一方、2 量体(c)は、鎖状 2 量体構造をとり、2 量体は極性を持つ（双極子モーメント：8.4 D）。希釈溶媒として使用したシクロヘキサンは、無極性かつ分極率も小さな溶媒であるため、双極子を有する極性鎖状 2 量体(c)が存在することは考えづらい。よって、環状 2 量体 (a) および (b)が、シクロヘキサン溶媒中で観測された 2 量体構造であると考えられる。

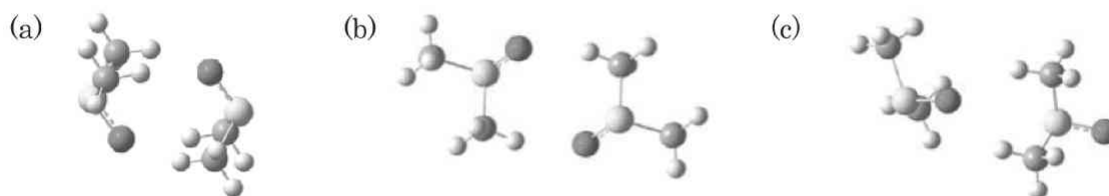


図 6 2 量体 DMSO の安定化構造。(a) 環状 2 量体（無極性），(b) 環状 2 量体（無極性），(c)鎖状 2 量体（極性）。

図 7 に、テラヘルツ時間領域吸収分光測定によって得られた DMSO/シクロヘキサン溶液の吸収スペクトルを示す。4 mM において吸収がほとんど観測されておらず、DMSO 濃度が増加するにしたがってテラヘルツ領域にブロードな吸収帯があらわれていることがわかる。図 6 の環状 2 量体 (a) および (b)に対して振動数解析を行うことにより、これらの 2 量帯は  $30\sim60\text{ cm}^{-1}$  に赤外活性な分子間振動が存在することが示唆される。これらの結果から、DMSO/シクロヘキサン溶液中に DMSO の 2 量体形成が、テラヘルツ領域の吸収観測によって直接的に明らかになったといえる。

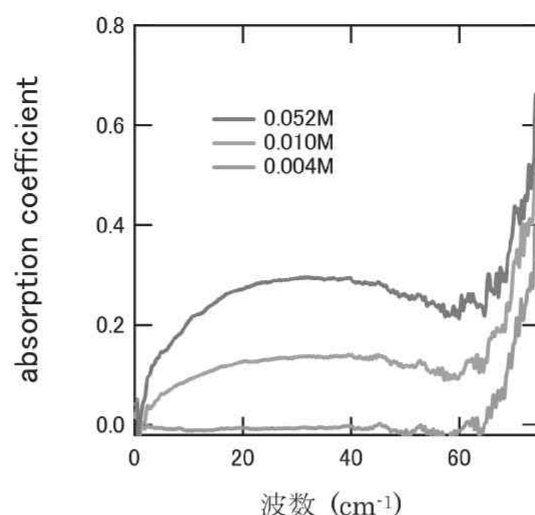


図7 DMSO/シクロヘキサン溶液のテラヘルツ領域の吸収スペクトル。下から DMSO の濃度が 4 mM, 10 mM, 52 mM。

#### 4. まとめ

本研究では、弱い水素結合の存在を明らかにするために、DMSO/シクロヘキサン系をテラヘルツ時間領域分光法と中赤外吸収分光法を用いて実験を行った。中赤外吸収領域の S=O 伸縮振動バンドの観測から、溶液中において単量体と 2 量体の DMSO の存在を明らかにし、密度汎関数法を用いた量子化学計算から DMSO の 2 量体形成の妥当性をしめした。これらの結果を踏まえて、テラヘルツ領域に DMSO の 2 量体による吸収バンドが存在することを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] 阪井清美, 「テラヘルツ時間領域分光法」, 分光研究 **50**, 261-273 (2001).
- [2] 西澤潤一, 「テラヘルツ波の基礎と応用」, 工業調査会 (2005).
- [3] Karl Dieter Möller and Walter G. Rothschild, "Far-Infrared Spectroscopy," John Wiley & Sons, New York (1971).
- [4] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.